

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069641

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl. C23C 16/18
C07C 49/92
C07F 7/00
C07F 7/28

(21)Application number : 2000-349622

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 16.11.2000

(72)Inventor : ONOZAWA KAZUHISA
YAMADA NAOKI

(30)Priority

Priority number : 2000175880

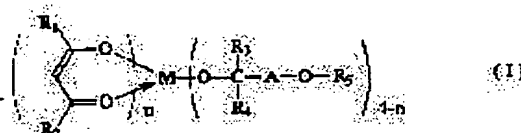
Priority date : 12.06.2000

Priority country : JP

(54) RAW MATERIAL FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THIN FILM USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a raw material including group 4 elements such as titanium, zirconium and hafnium suitable for producing a thin film by a CVD method, and also provide a method for producing the thin film using the material.

SOLUTION: The raw material for chemical vapor deposition includes a metallic compound expressed by general formula (I) (wherein, M is titanium, zirconium or hafnium, R1, R2 and R5 are each independently an alkyl group which may include one or two oxygen atoms in a 1-8C chain; R3 and R4 are each independently H or a 1-4C alkyl group; A is a 1-4C alkylene group; and (n) is 0, 1 or 3 when M is titanium and 0, 1, 2 or 3 when M is zirconium or hafnium).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A-6-321824

published on November 22, 1994

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-321824

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) IntCl.⁵

C 0 7 C 31/28

29/68

識別記号

庁内整理番号

8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-40738

(22) 出願日 平成6年(1994)3月11日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 0 7 6 6 3 : 7

(32) 優先日 1993年3月11日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル

ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ヴォルフガング・アントン・ヘルマン

ドイツ連邦共和国デー-85354 フライジ

ング, ガルテンシュトラッセ 69

(72) 発明者 ノルベルト・フーバー

ドイツ連邦共和国デー-85386 ディーテ

ルスハイム, ローゼンガッセ 13

(74) 代理人 弁理士 湯浅 義三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 二官能β-エーテルアルコール類の揮発性金属アルコキシド、その製造方法およびその用途

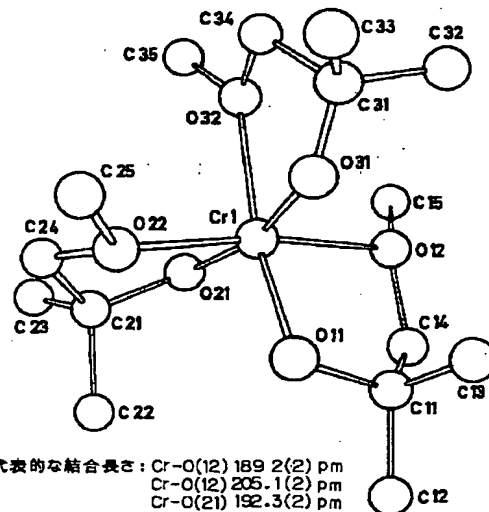
(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 式 $M[O-CR^1R^2CH_2-O-CH_3]$ 。

(式中、 R^1 および R^2 は互いに別個に、メチルまたは炭素原子が1ないし9個の完全フッ素化アルキル基、Mは元素周期表の第1、第2または第4ないし第15族の金属もしくは半金属、またはウランもしくはトリウム、および金属または半金属の原子価nが1、2、3または4)の揮発性錯化合物。

【効果】 これらの金属アルコキシドは、金属酸化物の気相からの化学蒸着 (CVD法) 用前駆物質として適当である。

式 $Cr-(O-C(CH_3)_2CH_2OCH_3)_3$ のクロム(III)
アルコキシドの単結晶X線構造



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $M[O-CR^1R^2CH_2-O-C$
 $H_3]$ 。 (III)

(式中、 R^1 および R^2 は互いに別個に、メチルまたは炭素原子が1ないし9個の完全フッ素化アルキル基、Mは元素周期表の第1、第2または第4ないし第15族の金属もしくは半金属、またはウランもしくはトリウム、および金属または半金属の原子価nが1、2、3または4)の揮発性錯化合物。

【請求項2】 $n=2$ 、およびMがカルシウム、鉛、銅またはスズであることを特徴とする請求項1の錯化合物。

【請求項3】 $n=3$ およびMがアルミニウム、タリウム、ビスマス、クロムまたは鉄であることを特徴とする請求項1の錯化合物。

【請求項4】 $n=4$ およびMがウランまたはトリウムであることを特徴とする請求項1の錯化合物。

【請求項5】 完全フッ素化アルキル基 R^1 または R^2 が最大6個の炭素原子を有することを特徴とする請求項1の錯化合物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1つの項の揮発性錯化合物を調製する方法において、式 $HO-CR^1R^2-CH_2OCH_3$ 、(I)のβ-エーテルアルコール類を、非プロトン有機溶剤中で、式 $M[NR^3]_n$ 、

(前式中、 R^3 は炭素原子が1ないし4個のアルキル基、とくにメチル基、または炭素原子が1ないし8個のアルキル基を含有するジアルキルシリル基もしくはトリアルキルシリル基ならびにM、 R^1 および R^2 は請求項1に述べた意味を有する)のホモレプティックな(homoleptic)金属アミドと反応させることを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項6のように調製した、請求項1ないし5のいずれか1つの項の揮発性錯化合物の、金属または金属酸化物の気相蒸着用分子前駆物質、たとえば極めて純粋な金属による被覆、とくに接触金属化被覆、または酸化物セラミックによる被覆用分子前駆物質としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】この発明は揮発性の高いホモレプティック(homoleptic)な金属アルコキシドの調製に関する。

【0002】この発明の目的のためには、ホモレプティックな金属錯体は、各金属原子が構造単位当り唯一種類のみの配位子を含有する有機金属化合物である。この発明の金属アルコキシドは、金属酸化物の気相からの化学蒸着(CVD法)用前駆物質として適当である。

【0003】金属アルコキシド(また、金属アルコラートとも云う)は、CVD法における酸化物材料の出発化合物として文献に記載されている(Bradley, Chem. Rev., (1989) Vol. 89, pp 1

317-1322参照)。しかしながら、大部分の金属アルコキシドがCVD法にとって必要なほど揮発性がないという事実にはほとんど気がつかれていない。この欠点は、アルコキシド配位子が構造架橋を形成しようとする傾向、さらに大部分の金属が高配位数を示そうとする傾向それ自体の結果である金属アルコキシドの通常、オリゴマーまたはポリマーの分子構造に帰することができる。原子価状態nが1ないし4の、単純な、すなわち一官能アルコール類の金属錯体はほとんど常にオリゴマーまたはポリマーであり、したがって、揮発性は極めて少ないかまたは不揮発性である。その数例は式 $M(OR)_n$ 。(式中、Rが CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_4H_9$ 、およびMがCr、Bi、Pb、Sn)のクロム、ビスマス、鉛およびスズ錯体である(D. C. Bradley, A. G. Mehrotra, D. P. Gaur, 「Metal Alkoxides」, Academic Press, New York 1978, pp 43-74参照)。

【0004】ホモレプティックな金属アルコキシドの揮発性の改善を目的とする数多の考え方および実験がなされている。分子化合物の場合には、分子量が減少し、また(結晶)格子充填における分子間相互作用が低下するにつれて揮発性は上昇する。したがって、 $M(OR)_n$ 型(式中、M=金属、n=金属の原子価およびR=有機基)の金属錯体においては、オリゴマー化の傾向を少なくするために、置換基Rを順次大きくしている。この目的は、ある場合には達せられたけれども、置換基Rが、理想的な場合である第三ブチル($t-C_4H_9$)の場合でさえも、揮発性が十分には高くなく、さらにまた、昇華に必要な温度において、化合物はもはや熱力学的に安定ではない。したがって、たとえば $Cr(O^tC_4H_9)_3$ は真空中で加熱するとホモレプティックな

【数1】

Cr^{II}錯体とCr^{IV}錯体

とになり、その内の前者は、再び高分子化して不揮発性になり、すなわち、昇華残留物中に留まる(前記D. C. Bradleyらの論文、p 37参照)。

【0005】さらに、しばしば試みられた出発点は、それぞれ式 $-O-CH_2-CH_2-OR$ および $-O-CH_2-CH_2-NR_2$ のβ-エーテルアルコール型およびβ-アミノアルコール型のキレート化アルコキシド配位子の使用である。該配位子は、理論上は、エーテルの酸素原子およびアミンの窒素原子によって、単純なアルコキシド $-OR$ よりもさらに効果的に金属イオンの配位圏を飽和させることができるという利点を有している。しかしながら、モノマー構造(「単核金属アルコキシド」)が、さらに/または所望の揮発性の得られないことが認められている(S. G. Goelら, Inorg. Chem., 1990, Vol. 29, pp. 4640-4

646参照)。

【0006】この考え方が失敗した典型的な一例は、文献で公知の、式Bi (OCH₂CH₂OCH₃)₂のビスマス(III)錯体である。この錯体は高真空条件下でさえも、分解温度を下回る温度で蒸発させることができない。このことはCVD法によって気相からの酸化ビスマス化合物の調製を不可能にする。銅(II)錯体Cu(OCH₂CH₂NR₂)₂(式中、R=-CH₃、-C₂H₅)だけはモノマーで、揮発性である(S. G. Goelら、Polyhedron、Jg. 1990、Vol. 9、pp. 611-613参照)。しかし、銅(II)のβ-エーテルアルコキシドCu(OCH₂CH₂NR)₂でさえも、ポリマー構造を有するので、揮発性ではない(さきに引用したS. G. Goel、論文参照)。

【0007】極めて高い配位数に傾いている金属イオン、とくに二価のバリウムが、多官能第三アルコール類によって、十分な揮発性形態にもたらされることが最近明らかになった(DE-A-42 37 522参照)。しかしながら、そこで用いたアルコキシド配位子は3以上の酸化状態の金属イオンには適切ではない。

【0008】したがって、この発明の目的は、価電子状態が1、2、3または4である金属イオンを含有し、揮発性ではあるが同時に十分に熱的に安定な金属アルコキシド錯体を開発することであり、同時に、これら金属錯体を分解せずに気相に移行させ、さらに気相からCVD法によって、基質上に遊離金属自体かまたは金属の酸化*

*物層を調製させる目的も有する。

【0009】この目的は、この発明に従い、一般式M[O-CR¹R²-CH₂-O-CH₃]_n(式中、R¹およびR²は互いに別個にメチルまたは炭素原子が1ないし9個の完全フッ素化アルキル基、Mは元素周期表第1、第2もしくは第4ないし第15族の金属もしくは半金属またはウランもしくはトリウム、および金属または半金属の原子価が1、2、3または4)の揮発性錯化合物によって達成される。

10 【0010】驚くべきことに、錯体化学で時折用いられるそれ自身では十分に揮発性の金属アルコキシドをもたらさない、β-エーテルアルコール類が、この種の配位子を水酸基を有する炭素原子のメチル基または完全フッ素化アルキル基により置換させ、かつ配位子の他端のエーテル官能基がメチル基を有するという条件下で、きわ

だって揮発性の金属錯体を生成することが見出された。【0011】しかしながら、得られる金属アルコキシドの揮発性を最適にするように、特定のアルキル基の鎖長を互いに釣合わせる。とくに、分子量は考えられる最小のものであるので、配位子HO-C(CH₃)₂-CH₂-O-CH₃およびHO-C(CF₃)₂-CH₂-O-CH₃が好ましい。

20 【0012】最初に挙げた配位子は、工業的エポキシドから出発し、下記に示す経路によって合成される。

【0013】

【化1】

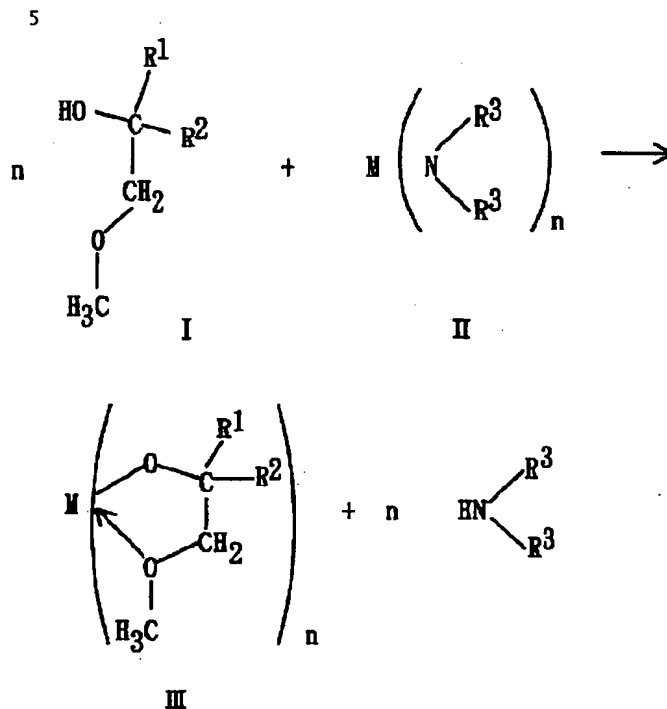


β-エーテルアルコール類は新規金属アルコキシドに容易に転化させることができる。このためには、下記に示す反応様式に従い、β-エーテルアルコール類を、一般式M[NR¹]_n(式中、R¹は炭素原子が1ないし4個の単純なアルキル基、とくにメチル基か、または炭素原子が1ないし18個のアルキル基を含有するジ-もしくはトリアルキルシリル、Mは元素周期表第1、第2およ

び第4ないし第15族から選ばれる金属または半金属、およびnは1、2、2または4の数値を有する金属原子価)のホモレプティックな金属アミドと反応させるのが好ましい。

【0014】

【化2】



ところで、とくに、置換基 R^1 および R^2 の正しい選択が、若干は文献で公知である $R^1=R^2=H$ の基礎化合物に比し、極めて高い揮発性の金属錯体をもたらすことが見出された。

【0015】前記の β -エーテルアルコール類は非常に揮発性の金属アルコキシドを生成する。後者は、金属または金属酸化物の気相蒸着、たとえば接触金属化層および酸化物セラミックによる被覆用分子前駆物質として適当である。

【0016】さて、実施例によって、この発明の態様をさらに詳細に説明する。実施例においては、すべての作業を、空気および水分を完全に排除した焼成ガラス装置内で行った（球形ボックスおよび真空径路法）。金属アミド前駆物質IIは文献記載のように調製するが、ハロゲン金属出発材料が確実に完全に乾燥しているよう注意をはらう必要がある。式 $Bi\{N[Si(CH_3)_3]\}_3$ のビスマス(III)アミドは文献により公知であったけれども、ビスマス化学において好適に利用しうる出発化合物とみなされるように、その化学合成法を最適にした。図1は単結晶X線構造分析によって確認されたクロムアルコキシド $Cr[-OC(CH_3)_2CH_2-O-C(H)_3]$ の単分子構造を示す。

【0017】もっとも単純な β -エーテルアルコール $H-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ が任意の金属とモノマーキレート錯体を形成しないということは意外なことである。このように、 β -位置におけるアルコキシ基という考え方は、ただそれだけではアルコキシド錯体の構造/揮発性問題を解決するものではない。同様に、Buhroらが述べたアミノアルコキシド配位子 $-O-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$ (W. E. Buhroら、*Inorg. Chem.*, Vol. 29 (1990), p. 358-360参照)も、この点に関して好ましいこの発明の配位子の性質を取得していない。このように、ビスマス錯体 $Bi[-O-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2]$ は、ここで述べる錯体 $Bi[-O-C(CH_3)_2-CH_2-O-CH_3]$ ($\leq 25^\circ C/10^{-4}$ トル)よりも実質的に揮発性が劣る ($90^\circ C/10^{-4}$ トル; 前記Buhroらの論文参照)。さらに、後者の錯体は、この発明という点から述べるすべての他のアルコキシド錯体と同様に、残留物を残さずに昇華させることができる。

【0018】実施例1
1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノールの調製
径路a: 150 ml のジエチルエーテル中に溶解した19.8 ml
【数2】
($\Delta 0.20$ モル)
のメチルメトキシアセテートを $0^\circ C$ において、30分かけて、170 ml のジエチルエーテルに溶解した0.50モルのハロゲン化メチルマグネシウムに加える。15時間攪拌後、混合物を50 g の氷の上に注入する。次に、十分に飽和した NH_4Cl 水溶液を加えて、沈澱物をすべて、きっかり溶解させる。有機相を30 ml の飽和 $NaHCO_3$ 溶液で洗い、さらに氷水で2回洗う。水相を合わせて、エーテルで洗う。有機相は次に $MgSO_4$ で乾燥する。62ないし63 $^\circ C/100$ ないし107トルで分留して、10.2 g の1-メトキシ-2-メチル-3-プロパノールを得る

30

40

50

【数3】

(△49%収率)。

経路b (式構造参照)

60 ml のジエチルエーテルに溶解した36.98 g

【数4】

(△362ミリモル)

の2, 2-ジメチル-1-メトキシエチレンオキシド
を、0℃において30分かけて、4モルのLi[AlH₄]
のジエチルエーテル溶液55 ml

【数5】

(△220ミリモル)

に一滴ずつ加える。20時間攪拌後、混合物を250 g
の水の上に注入する。さらに変形aと同様の操作を行
う。62ないし63℃/100-107トルの分留によ
り16.7 gの1-メトキシ-2-メチル-2-プロパ
ノールを得る

【数6】

(△44%収率)。

実験式C₅H₁₂O₂ (分子量104.15) の化合物に化
学元素分析を行い、下記の結果を得た。

【0019】

理論値: C=57.66 H=11.61

実測値: C=57.58 H=11.48

実施例2

トリス[1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール
ト]クロム(III)の調製

0.67 g

【数7】

(△6.39ミリモル)

の量の1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノールを 30
-30℃において、0.75 g

【数8】

(△2.13ミリモル)

のCr[N(i-C₃H₇)₂]₃を40 ml のn-ヘキサ
ンに溶解した液に1滴ずつ加える。混合物はさらに、2
5℃の温度で16時間攪拌する。溶剤を真空除去する。
60ないし65℃/1.5トルにおいて暗緑色の生成物
が昇華する。0.80 gのトリス[1-メトキシ-2-
メチル-2-プロパノールト]クロム(III)が得られ
る

【数9】

(△97%収率)。

実験式C₁₁H₂₃CrO₆ (分子量361.42) の化合
物について化学元素分析を行って下記の結果を得た。

【0020】

理論値: C=49.85 H=9.20

実測値: C=49.71 H=8.97

実施例3

トリス[1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール
ト]ビスマス(III)

(5)

特開平6-321824

8

変形a: 1.29 gのHOcMe₂CH₂Me

【数10】

(△12.42ミリモル)

を-30℃において、2.86 g

【数11】

(△4.14ミリモル)

のBi(NC(CH₃)₂)₃を40 ml のジエチルエ
ーテルに溶解した液に1滴ずつ加える。次に、混合物を
25℃で2日間攪拌する。反応溶液を高真空で蒸発させ
た後、残留物上に約5 ml のn-ペンテンを濃縮させ、
-30℃で白色生成物を結晶化させる。収量は1.87
gである

10

【数12】

(△85%)。

該化合物は60℃/10⁻²トルで急速に昇華する。

【0021】変形b: 5.09 g

【数13】

(△48.8ミリモル)

のHOcMe₂CH₂OMeを-78℃において、15分
かけて7.93 g

20

【数14】

(△43.2ミリモル)

のNa[N(SiMe₃)₂]を25 ml のジエチルエ
ーテルに溶解した液に添加する。混合物はさらに25℃で
15時間攪拌する。次に、溶剤を高真空で除去する。さ
らに、4.38 gのBiCl₃

【数15】

(△13.9ミリモル)

および140 ml のTHFを-196℃においてその粘
稠塊に加え、混合物を25℃において、さらに20時間
攪拌する。高真空で蒸発させた後、60℃/10⁻²トル
において、残留物から白色微結晶生成物が昇華する。収
量は5.12 gである

30

【数16】

(△71%)。

実験式C₁₁H₂₃BiO₆ (分子量518.40) の化合
物について化学元素分析を行って下記の結果を得た。

【0022】

理論値: C=34.75 H=6.42

40

実測値: C=34.61 H=6.30

実施例4

ビス[1-メトキシ-2-メチル-3-プロパノール
ト]スズ(II)

1.10 gのHOcMe₂CH₂OMe

【数17】

(△10.6ミリモル)

を-30℃において、2.32 g

【数18】

(△5.27ミリモル)

50 のSn[N(SiMe₃)₂]₂を30 ml のTHFに溶

解した液に1滴ずつ加える。次に、混合物を25℃において48時間攪拌する。高真空で溶剤を除去する。70℃/1.5トルにおいて白色生成物が昇華する。収量は1.46gである

【数19】

($\Delta 85\%$)。

実験式 $C_{10}H_{12}SnO_4$ (分子量324.97)の化合物について化学元素分析を行って下記の結果を得た。

【0023】

理論値: C=36.96 H=6.82

実測値: C=36.71 H=6.49

実施例5

ビス[1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール]鉛(II)

10mlのペンタンに溶解した1.8gの $HOCHMe_2$, CH_3OMe

【数20】

($\Delta 17.2$ ミリモル)

を、-78℃において、1時間かけて2.27g

【数21】

($\Delta 4.31$ ミリモル)

の $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ を40mlのペンタンに溶解した液に1滴ずつ加える。混合物は、次に室温で48時間攪拌する。高真空で溶剤および過剰のアルコールを除去し、約5mlのペンタンを残留物上に凝縮させ、-30℃において白色生成物を結晶化させる。このものは60ないし80℃/10⁻²トルで昇華させることができる。

【0024】実験式 $C_{10}H_{12}PbO_4$ (分子量413.

47)の化合物について化学元素分析を行って、下記の 30

結果を得た。

【0025】

理論値: C=29.05 H=5.36

実測値: C=28.32 H=5.08

実施例6

ビス[1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール]銅(II)

メタノール中で二塩化銅およびリチウムメトキシドから調製して、純粋な形で単離した1.59g

10 【数22】

($\Delta 12.7$ ミリモル)

のビス(メトキシ)銅を、30mlのベンゼン中に6.86g

【数23】

($\Delta 58.1$ ミリモル)

の1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノールを溶解した液に加える。次に懸濁液を4時間還流させ、生成したメタノールを反応中に共沸させて留去する。残留する溶剤を高真空で除去して、2.86gの生成物ビス[1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール]銅(II)のモスグリーン色残留物を得る

20

【数24】

($\Delta 78\%$)。

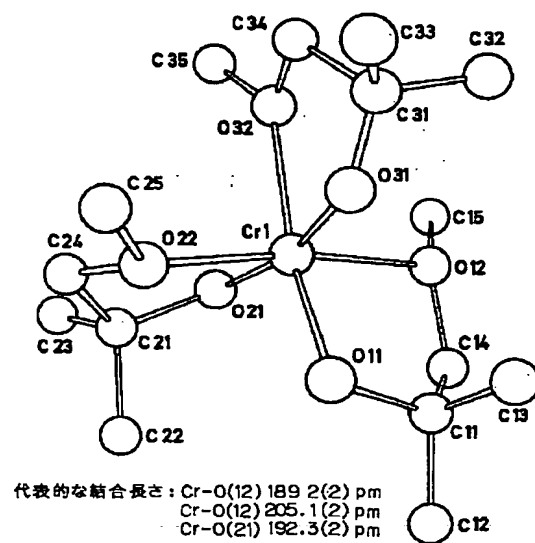
生成物は80℃/10⁻²トルにおいて昇華させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】式 $Cr-(O-C(CH_3)_2CH_2OCH_3)_3$ のクロム(III)アルコキシドの単結晶X線構造を示す図である。

【図1】

式 $\text{Cr}-(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ のクロム(III)
アルコキシドの単結晶X線構造



代表的な結合角度: O(21)-Cr-O(11) 99.14(9) 度
O(31)-Cr-O(12) 99.23(8) 度